Ueber

Antimon und Arsen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der Universität Basel

vorgelegt von

Heinrich Halle

aus Deutsch-Krone.

München 1893.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Ueber

Antimon und Arsen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der Universität Basel

vorgelegt von

Heinrich Halle

aus Deutsch-Krone.

München 1893.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Seinen theuren Eltern

in kindlicher Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0129

Vorliegende Arbeit wurde in der analytischen Abtheilung des chemischen Laboratoriums der Königl. bayer. Akademie der Wissenschaften in München ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. F. W. Schmidt, auf dessen Anregung und unter dessen freundlicher Leitung diese Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig erfülle ich die angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrath Professor Dr. A. v. Baeyer, sowie Herrn Professor Dr. H. Freiherr v. Pechmann für das meinen Studien stets entgegengebrachte Interesse aufs Beste zu danken.

Einleitung.

Von sämmtlichen Gruppen des „periodischen Systems“ hat, namentlich auch in theoretischer Beziehung, die fünfte Gruppe seit der Erkenntniss jener Gesetzmässigkeit[1]) die Aufmerksamkeit der Chemiker in hervorragender Weise in Anspruch genommen. Sucht man für diese Erscheinung nach einem Grunde, so dürfte derselbe darin bestehen, dass einmal die experimentelle Untersuchung der fünften Gruppe verhältnissmässig weit vorgeschritten ist, dass andrerseits auch der Zusammenhang zwischen Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten, als „periodische Funktionen“ derselben, gerade in dieser Gruppe ziemlich deutlich zu Tage tritt.

Besonders eine solche periodische Gesetzmässigkeit ist scharf bei der fünften Gruppe ausgeprägt, nämlich jene, dass „mit der Zunahme des Atomgewichts der metallische Charakter der Elemente wächst“[2]); so ist der Stickstoff ein Gas, Wismuth vollkommen Metall. Auf die Wichtigkeit dieser Periodicität sei hiermit ganz speziell hingewiesen, da sie für vorliegende Arbeit von grossem Interesse ist; es möge dieselbe daher etwas ausführlicher behandelt werden.

---

1) Mendelejeff, Die period. Gesetzmässigkeit der chem. Elemente. Petersburg 1871. — Loth. Meyer, Die mod. Theorien der Chemie.

2) Vgl. V. v. Richter, Lehrb. d. anorg. Chemie (Bonn 1889) pag. 158.

Der Stickstoff, obgleich in gewöhnlichem Zustande ein Gas, lässt schon eine gewisse Tendenz zu metallähnlichem Verhalten erkennen und zwar durch die Fähigkeit, mit Metallen Verbindungen einzugehen, die ihrem Wesen nach zwischen Salzen und Legirungen stehen. Hiervon mögen Erwähnung finden das Stickstoffkupfer Cu_3N [1]), Stickstoffmagnesium Mg_3N_2 [2]) und Stickstoffquecksilber Hg_3N_2 [3]).

Bei dem zweiten Gliede, dem Phosphor, begegnen wir bereits in den physikalischen Erscheinungen dem beginnenden Uebergang zu den Metallen. Durch Erhitzen des gewöhnlichen wachsartigen Phosphors unter Druck auf 580° in der Atmosphäre eines indifferenten Gases erhält man den „metallischen Phosphor“ [4]), welche Bezeichnung durch den deutlich hervortretenden Metallglanz gerechtfertigt wird. Auch der Phosphor geht mit Leichtigkeit die Verbindungen: Phosphormagnesium, Mg_3P_2 [5]), Phosphorzink, Zn_3P_2 [6]) und Phosphorkupfer, Cu_4P_2 [7]), ein; sogar ein Phosphorplatin PtP_2 [8]) ist in neuester Zeit hergestellt worden. Von diesen Verbindungen gilt dasselbe, was von denen des Stickstoffs soeben gesagt wurde. Eine weitere metallanaloge Eigenschaft des Phosphors dürfte in seiner Fähigkeit bestehen, ähnlich dem Zink und Eisen, aus den wässerigen Lösungen der Kupfersalze metallisches Kupfer auszuscheiden.[9])

---

1) Schrötter, Ann. Chem, Pharm. **37**. 131 ff.

2) Caron u. Deville, Ann. Chim. Phys. [3.] **67**. 348; desgl. Briegleb u. Geuther, Ann. Chem. Pharm. **123**. 228.

3) Plantamour, Ann. Chem. Pharm. **40**. 115.

4) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **74**. 1175. Vgl. auch Hittorf, Pogg. Ann. **126**. 193; ebenso: Chem. Centralbl. 1873. 188.

5) Emmerling, Ber. 1879. 153.

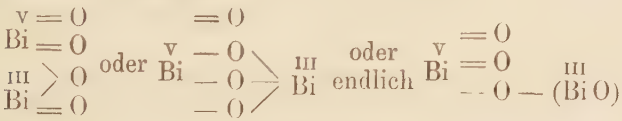
6) Vigier, Bull. soc. chim. 1861. 5.

7) Hooslef, Ann. Chem. Pharm. **100**. 100.

8) Mendelejeff, Grundl. d. Chemie. 1892. 832.

9) Richter, Anorg. Chem. 1889. 376.

Der sich allmählich vollziehende Uebergang zu dem gänzlich metallischen Charakter zeigt sich nun in der Art ausgeprägt, dass Arsen[1]) gewissermassen die Grenze zwischen dem metalloïden und metallischen Charakter der Elemente der fünften Gruppe bildet: Arsen ist noch mehr Metalloïd, Antimon dagegen mehr Metall. Namentlich tritt der Metallcharakter dieses letzteren Elementes hervor in seinen physikalischen Eigenschaften, so zwar, dass schon lange Zeit vor der Aufstellung des periodischen Systems von den meisten Chemikern Antimon zu den Metallen gerechnet wurde. Dabei ist noch zu bemerken, dass das Antimonoxyd, Sb_2O_3, nur eine ganz schwache Säure ist, ein Umstand, der gleichfalls für die mehr metallische Natur des Elementes spricht. Das Wismuth endlich zeigt fast ausschliesslich Metallcharakter, sein Oxyd, Bi_2O_3, ist nur Basis! Allerdings weist die Existenzfähigkeit von Verbindungen, wie Bi_2O_5[2]), darauf hin, dass im Wismuth neben den überwiegend metallischen Eigenschaften wenigstens noch Spuren metalloïden Charakters vorhanden sind. Wenn auch die Existenz von Bi_2O_5 nicht mit vollster Sicherheit feststeht, so kennen wir doch das intermediäre Oxyd, Bi_2O_4[3]), dem nach F. W. Schmidt eine der Constitutionsformeln:



1) Ueber die verschiedenen allotropen Zustände des Arsens vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. 1891. VIII. 603 ff.

2) Muir, Journ. Chem. Soc. 144. Vgl. Carl Schrader, Ann. Chem. Pharm. 1862. 204 ff.

3) C. Schrader, Liebigs Ann. **121**. 204. Desgl. M. G. André, Compt. rend. CXIV. 1892. 360. — Nach L. Schneider führt Bi_2O_4 in stark salpetersaurer Lösung Mangan schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Uebermangansäure über. Monatschr. Chem. **9**. 942.

zukommen muss. Es ist also unter allen Umständen, für welche Formel man sich entscheiden mag, in dieser Verbindung ein fünfwerthiges Wismuthatom vorhanden, wodurch dann nicht allein die Zugehörigkeit des Wismuths zur fünften Gruppe des Systems[1]), sondern auch die erwähnte metalloïde Tendenz erwiesen ist.

In die fünfte Gruppe gehören fernerhin die selteneren Elemente Vanadin, Niob und Tantal. Diese Körper, sowie ihre Verbindungen sind in ausserordentlichem Grade einander ähnlich; alle drei werden übrigens zu den Metallen gezählt. Erwähnt sei noch, dass Mendelejeff[2]) auch Didym — wegen der von Brauner aufgefundenen Verbindungsform Di_2O_5 — gleichfalls in die fünfte Gruppe des periodischen Systems, jedoch nur bedingungsweise, eingereiht hat.

Wenn wir bisher hauptsächlich die Eigenschaften der Elemente als solcher betrachtet haben, so können wir nun übergehen zu deren Verbindungen, speziell zu der Fähigkeit, mit Wasserstoff zu Körpern von der allgemeinen Formel, $\overset{III}{R}H_3$, sich zu vereinigen, eine Fähigkeit, die im Wesentlichen die Grundlage der folgenden Betrachtungen und der an diese geknüpften, hier wiederzugebenden Versuche bildet[3]). Diesen Wasserstoffverbindungen entsprechen die Oxyde, $\overset{III}{R}_2O_3$[4]). Beide Verbindungsreihen stehen unter sich in einem

1) Michaelis hat (Ber. 1887. 52) die Körper $Bi(C_6H_5)_3Cl_2$ resp. $Bi(C_6H_5)_3Br_2$ dargestellt, so dass auch nach ihm kein Zweifel über die Pentavalenz des Wismuths besteht.

2) Mendelejeff, Lehrb. d. Chemie. 1892. 832.

3) Daher werden die selteneren Elemente, Vanadin, Niob und Tantal hier nicht weiter berücksichtigt, da sie als Elemente der paaren Reihen überhaupt keine Wasserstoffverbindungen zu bilden im Stande sind.

4) Als erster hat 1852 Frankland Ann. 85. 368, den Satz aufgestellt, „dass Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon die Tendenz haben, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten sind.“

merkwürdigen Zusammenhang[1]). Während nämlich bei den dreiwerthigen Elementen Stickstoff, Posphor, Arsen und Antimon, also in N_2O_3, P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3 der saure Charakter mit steigendem Atomgewicht immer mehr abnimmt, resp. sich basischere Eigenschaften bemerkbar machen, ist bei den entsprechenden Hydrüren, also bei NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 das Verhalten gerade ein umgekehrtes, so dass, NH_3, die Eigenschaften einer starken Base — das Englied, SbH_3, hingegen die einer schwachen Säure[2]) — besitzt. Das Wismuth kommt hierbei nicht mehr in Betracht, da es wegen seiner ausgeprägten Metallnatur eine Verbindung mit Wasserstoff nicht eingeht. Jedoch schliesst der lediglich basische Charakter seines Oxydes, Bi_2O_3, die obige Reihe: N_2O_3, P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3, in prägnanter Weise ab.

1) Vgl. Richter, Lehrb. d. anorg. Chem. 1889. 158.

2) Vgl. F. W. Schmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892. **1.** 359. Hier ist auch erwähnt, dass für die Auffassung des Antimonwasserstoffs als schwache Säure sehr das Vorkommen des Antimonsilbers in der Natur spricht, während Arsensilber als Mineral nicht bekannt ist.

I.

Untersuchung von Antimonwasserstoff.

Indem Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff gegen verdünnte Silberlösung, entsprechend den Gleichungen:

$$\text{I. } 2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag,$$

$$\text{und II. } SbH_3 + 3\,AgNO_3 = SbAg_3 + 3\,HNO_3$$

ein durchaus verschiedenes Verhalten an den Tag legen und bei Arsen eine quantitative Verflüchtigung desselben als Arsenwasserstoff[1]) durchführbar ist, war es von grossem Interesse, die gleiche Methode auch bei Antimon in Anwendung zu bringen, womit eine einfache quantitative Trennung des Arsens vom Antimon sich von selbst ergeben hätte.

Der Antimonwasserstoff als solcher ist bei weitem nicht mit derselben Genauigkeit wie der Arsenwasserstoff untersucht; nicht einmal seine Zusammensetzung erscheint mit absoluter Genauigkeit festgestellt. Da es bisher nicht möglich gewesen ist, den Körper rein d. h. frei von Wasserstoff darzustellen, so war eine eudiometrische Untersuchung von vornherein ausgeschlossen; andrerseits ist das beim Einleiten von Antimonwasserstoff in Silbernitratlösung sich bildende Antimonsilber zur Bestimmung nicht verwendbar, da letzteres von dem zugleich sich abscheidenden metallischen Silber, welches seine Fällung der Verunreinigung des Antimonwasserstoffs durch

1) F. W. Schmidt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892. 353 ff.

Wasserstoff verdankt, nicht getrennt werden kann.[1]) Trotzdem muss wohl die Formel, SbH_3, schon wegen der Analogie mit den Wasserstoffverbindungen von Stickstoff, Phosphor und Arsen mit Bestimmtheit als richtig angenommen werden, um so mehr als der gasförmige Antimonwasserstoff analog dem Ammoniak, Phosphor- und Arsenwasserstoff durch starkes Abkühlen zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Antimonwasserstoff wurde nämlich bei der Temperatur des siedenden Aethylens als weisse Schneemasse erhalten, welch' letztere bei erhöhter Temperatur eine Flüssigkeit bildete, um dann schliesslich bei -18^0 in Gasform überzugehen. Vor dieser Umwandlung war in dem Rohre ein schwarzer Metallspiegel bemerkbar.[2])

Bis jetzt ist nur einmal versucht worden,[3]) Antimon als Antimonwasserstoff quantitativ zu verflüchtigen, indem man letzteres Gas in der Röhre des Marsh'schen Apparates durch Glühhitze in metallisches Antimon überführte und als solches zur Wägung brachte. van Bylert ging hierbei aus von einer Zinn-Silber-Antimon-Legirung; dieselbe wurde in Quecksilber gelöst, mit Natriumamalgam versetzt und das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Nach beendeter Reaktion leitete er, um den Antimonwasserstoff gänzlich aus dem Apparat zu verdrängen, Kohlensäure hindurch. — Die erhaltenen Resultate fielen stets zu niedrig aus. van Bylert führt dies zurück auf eine geringe Oxydation des Antimons bei der Herstellung der untersuchten Legirung, resp. bei deren Umwandlung in Amalgam. Leider ist in dem

1) Fr. Jones, Chem. Soc. J. Ber. 1876. 267.

2) K. Olszewski, Monatsh. f. Chem. Wien 1886. 373 ff. — Leider fehlt gerade die Bestimmung des Siedepunktes von flüssigem Arsenwasserstoff, so dass eine Gesetzmässigkeit aus den Siedepunkten der Reihe: NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 zur Zeit nicht abgeleitet werden kann.

3) A. van Bylert, Berichte. 1890. 2968.

Berichte nicht angegeben, ob nach Schluss der Reaktion in dem Entwicklungsgefäss die Abwesenheit von Antimon festgestellt wurde oder nicht; daher lässt sich auch nicht mit Bestimmtheit behaupten, ob die zu niederen Resultate allein auf einer geringen Oxydation des Metalles beruhen. Ferner könnte beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch den Marsh'schen Apparat an den erhitzten Stellen der Röhre eventuell Kohlenstoff abgeschieden werden, was dann das Resultat erhöht. Auf letzteren Umstand macht van Bylert selbst aufmerksam; er glaubt aber, dass bei seinen Versuchen eine Abscheidung von Kohlenstoff nicht stattgefunden habe. Immerhin würde diese Methode nur anwendbar sein, wenn Antimon isolirt oder als Legirung vorliegt.

Um nun zu entscheiden, ob eine quantitative Verflüchtigung des Antimons als Antimonwasserstoff in analoger Weise wie bei Arsen erreicht werden kann, wurden die weiterhin beschriebenen Versuche angestellt.

Als Versuchsflüssigkeit diente eine Antimonchlorürlösung, deren Herstellung folgende war:

Brechweinstein, den man zur Sicherheit, d. h. um ihn von eventuell vorhandenen Spuren Arsen vollkommen zu befreien, mehrere Mal umkrystallisirte, wurde in Wasser gelöst, aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung das Antimon durch Schwefelwasserstoff als Schwefelantimon gefällt, und dieses nach vollständigem Auswaschen mit conc. Salzsäure wieder zur Lösung gebracht. Die erhaltene Auflösung von Antimonchlorür wurde nun derart verdünnt, dass ein ccm derselben ca. 0,01 g $SbCl_3$ enthielt, wobei man den genauen Gehalt der Lösung durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jod ermittelte. (S. unten.)

Als Wasserstoffentwickler dienen Zink und Salzsäure. Beide Körper werden auf ihren Gehalt an Arsen — event. beim Zink auch auf Antimon — untersucht.

30 g des Zinks und 125 ccm der Salzsäure brachte man in den Marsh'schen Apparat; nachdem die Luft aus letzterem verdrängt, wurde die Reduktionsröhre an drei Stellen zum Glühen erhitzt. Der Versuch wurde so lange fortgeführt, bis alles Zink in Lösung gegangen war: Es zeigte sich keine Spur eines schwarzen Anflugs, der als Arsen- oder Antimonspiegel hätte identificirt werden können.[1]) Beide Ingredienzien sind mithin als arsen- resp. antimonfrei zu betrachten.

Zur Ausführung der Versuche, durch welche eine eventuelle quantitative Verflüchtigung des Antimons als Antimonwasserstoff gezeigt werden sollte, diente ein Apparat, der eine etwas modificirte Form des früher[2]) bei den Arsenbestimmungen benutzten vorstellt. (S. Fig. pag. 17.)

A ist der Entwicklungskolben, im späteren Text kurz mit „EK" bezeichnet; die Absorptionsgefässe B, C, D und E sind mit Silbernitratlösung beschickt und zwar nach der Reihe mit je 125, 75, 50 und nochmals 50 ccm $AgNO_3$ 1 : 50. — Um ein Zurücksteigen dieser Lösungen in den Entwicklungskolben zu verhindern, welches beim Nachlassen der Wasserstoffentwicklung oder auch dadurch hervorgerufen werden könnte, dass beim Einfliessenlassen von Salzsäure u. s. w. in den erwärmten Kolben eine Temperaturerniedrigung und damit Luftverdünnung eintreten würde, ist zwischen A und B ein Bunsen'sches Ventil v, das sich in einer Erweiterung der Einleitungsröhre m befindet, eingeschaltet. Letztere (m) hat eine Länge von 25 cm, um eine Erwärmung des Inhalts des ersten Absorptionsgefässes möglichst zu vermeiden.

Zur Verdrängung des Antimonwasserstoffs aus dem Entwicklungskolben nach beendeter Reaktion dient ein Wasser-

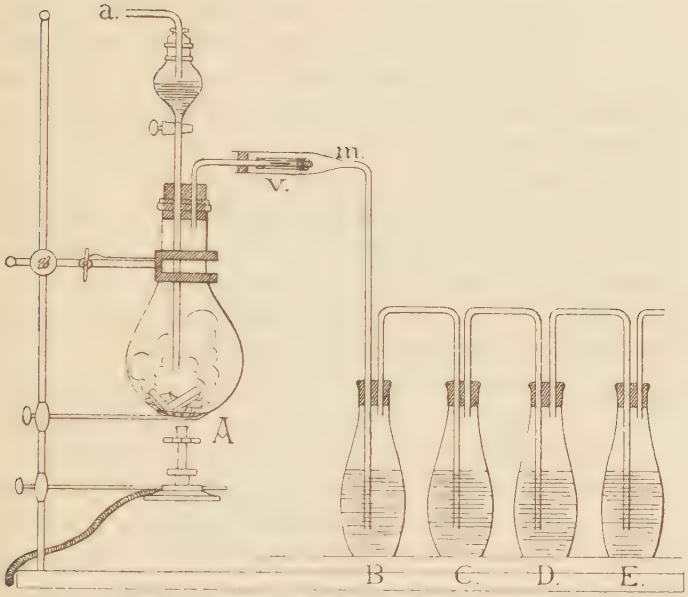
1) Das Zink ist von der Firma Dr. Heinrich König & Co. in Leipzig, — die Salzsäure von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

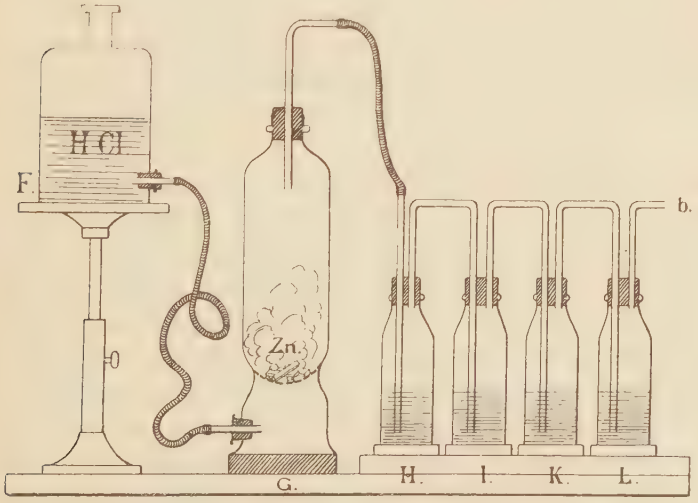
2) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1892. 1. 354. 358.

stoffapparat, dessen Gasleitungsrohr b mit dem Tropftrichter a durch einen Kautschukschlauch in Verbindung steht. Der Wasserstoff wird ebenfalls aus dem reinen Zinkmaterial und reiner Salzsäure hergestellt; um jedoch absolut einwurfsfrei zu verfahren, wird derselbe noch vor dem Eintreten in den Hauptapparat durch vier Waschgefässe H, I, K und L geleitet, von denen H und L je 40 ccm Silbernitratlösung (1 : 10), J 30 ccm Natriumcarbonat (1 : 15) und K 30 ccm Permanganat (1 : 30) enthalten.

Im weiteren Verlauf der Versuche finden auch Platinchlorid- und Zinnchlorürlösung Verwendung. Erstere Lösung erwies sich bei der Marsh'schen Probe, wozu man absichtlich grössere Mengen verwandte, als absolut arsenfrei, letztere jedoch nicht völlig, und es war trotz vielfacher Bemühungen kein arsenfreies technisches Material zu erhalten. Die Zinnchlorürlösung wurde daher in der Weise bereitet, dass man metallisches Zinn in conc. Salzsäure so weit löste, dass stets noch ein wenig Metall als solches vorhanden war, um die Bildung von Stannichlorid zu verhindern. Die erhaltene Lösung wurde abgegossen, hierauf unter Erwärmung durch dieselbe Salzsäuregas — hergestellt aus Chlornatrium und arsenfreier Schwefelsäure — hindurch geleitet,[1]) um alles Arsen als Arsentrichlorid zu entfernen. Dann wurde das Zinn als Stannosulfid gefällt, dieses wiederholt mit Ammoniumcarbonat ausgekocht und, nach Verdrängen des letzteren durch Chlornatriumlösung und dieser durch Wasser in conc. Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde derart eingestellt, dass 5 ccm 0,5 g wasserfreiem Zinnchlorür entsprachen. Dann wurde mit der Flüssigkeit die Marsh'sche Probe und gleichzeitig die Gutzeit'sche Reaction vorgenommen; bei beiden erwies sie sich als absolut arsenfrei.

1) Ein analoges Verfahren wird in der Technik angewendet zur Darstellung von arsenfreier Schwefelsäure.


a.
m.
V.
A
B
C.
D.
E.


HCl
F.
Zn
b.
G.
H.
I.
K.
L.

Nach diesen Vorbereitungen führte man in dem Apparat zunächst einen „blinden Versuch“ aus, d. h. einen Versuch, bei dem die gleichen Mengen Salzsäure und Zink, resp. auch Platinchlorid und Zinnchlorür, für sich allein unter den Bedingungen in Anwendung kamen, die späterhin bei den Bestimmungen selbst stets eingehalten wurden.

30 g Zink wurden so im EK mit 30 ccm Wasser überschichtet, dann allmählich durch den Tropftrichter 125 ccm Salzsäure hinzugegeben. Um ein Aufsteigen von Gasbläschen in dem Rohr des Trichters zu verhüten, wurde bei jeder erneuten Zugabe von Salzsäure mittelst eines Gummischlauchs bei a Luft in den Trichter geblasen und so durch Druck die Säure in den EK eingeführt. Als nach etwa einer Stunde die Lösung des Metalles beendet war — gegen Schluss des Versuches wurde der EK gelinde auf dem Wasserbade erwärmt — trat der Wasserstoffentwicklungsapparat (F-G), der fortan „Waschapparat“ genannt werden möge, in Funktion und zwar leitete man vermittelst dieses eine halbe Stunde reinen Wasserstoff durch das ganze System. Dann wurde der Inhalt der Absorptionsgefässe vorsichtig in ein Becherglas gespült, die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Bodensatz, der sich bei genauer Untersuchung als fein vertheiltes Silber, frei von Arsen und Antimon erwies, durch Filtration getrennt, das darin enthaltene Silbernitrat mit Chlornatrium gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat reagirte neutral. Mit 25 ccm einer kalt gesättigten Natriumbicarbonatlösung und mehreren ccm Stärkelösung versetzt, ergab nun ein Tropfen einer Zehntel-Normal-Jodlösung sofort schwach bläuliche Färbung, die bei einer eventuellen Titration als „Endreaktion“ hätte angesehen werden müssen, so dass schon dieser erste „blinde Versuch“ die vollkommene Reinheit der angewandten Substanzen auf's Neue erwies.

Dieser erste Versuch wurde in völlig gleicher Weise wiederholt und ergab das nämliche Resultat. Bei einem

dritten Versuch fügte man, als das Zink fast gelöst war, 5 ccm Zinnchlorür, ausserdem noch 10 ccm Platinchlorid hinzu: auch hier erhielt man das gleiche Ergebniss.

Diese „blinden Versuche“ beweisen nun 1. nochmals die völlige Reinheit der angewandten Substanzen, 2. zeigen sie, dass die Methode der Absorption des Arsen- resp. Antimonwasserstoffs durch Silbernitratlösung, Ausfällen des Silbers als Chlorsilber, Titration des Arsens im Filtrat des Chlorsilbers mittelst Jodlösung, bezw. Bestimmung des Antimons aus dem in den Absorptionsgefässen entstehenden Niederschlag als durchaus einwandsfrei gelten muss, so dass die Bestimmungsart den Anforderungen der quantitativen Analyse in jeder Hinsicht Rechnung trägt.

Es mögen jetzt die Ergebnisse der Versuche in der Art folgen, dass bei jedem einzelnen aufgeführt werden:

1. die in Angriff genommenen Mengen;
2. die erhaltenen Resultate. Diese erstrecken sich auf die Untersuchung:
   a) der Flüssigkeit des EK,
   b) des Niederschlages des EK,
   c) der Flüssigkeit der Vorlagen, resp. Absorptionsgefässe,
   d) des Niederschlags der Vorlagen;
3. Modifikationen bei der Ausführung.

Versuch I.

In Angriff genommen: 25 g Zink, 125 ccm Salzsäure, 25 ccm Antimonchlorür (**0,20404** g $SbCl_3$), 1 ccm Platinchlorid (0,01 g Pt) und 5 ccm Zinnchlorür (0,5 g $SnCl_2$).

In den EK, in dem sich 25 g Zink und 50 ccm Wasser befanden, wurden durch den Tropftrichter zunächst die Versuchsflüssigkeit (0,20404 $SbCl_3$), dann ganz allmählich 125 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,21 gegeben. Fast gegen Ende der Reaktion kamen zu dem Gemisch in den EK Zinnchlorür (0,5 g $SnCl_2$) und schliesslich Platinchlorid (0,01 g Pt). Dann

wurde — unter wenige Minuten anhaltender Erwärmung des Kolbens — Wasserstoffgas[1]) und zwar eine halbe Stunde durch den Apparat geleitet.

Das Resultat ist folgendes:

a) In der Flüssigkeit des EK ist Antimon qualitativ nachweisbar.

b) Der Niederschlag des EK wird mit Weinsäure und Salpetersäure wiederholt ausgekocht, im Filtrat vom ungelösten Rückstand das Antimon, nach der Vorschrift von Bunsen, als Sb_2O_4[2]) bestimmt. Es ergeben sich: 0,1536 g $SbCl_3$ (75,28 % der angewandten Substanz).

Bei der Fällung des Antimons als Schwefelantimon wurden bei Beobachtung folgender Bedingungen die günstigsten Resultate erhalten: Die Flüssigkeit[3]) wird zuerst mit Weinsäure versetzt, dann mit so viel conc. Salzsäure, dass hiervon $1^1/_2$ % vorhanden sind, bis auf ca. 70° erwärmt, und wird dann während einer Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wird noch heiss filtrirt, der Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dem man einige Tropfen Salzsäure zusetzt; die Waschflüssigkeit geht dann absolut klar durch das Filter. Ueberschüssigen Schwefel verdrängt man hierauf in der bekannten Weise mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff.[4])

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen ist frei von Antimon.

d) Der Niederschlag der Vorlagen wird durch Kochen mit Weinsäure und sehr verdünnter Salpetersäure zur Lösung gebracht. Das vorhandene Silber wird als Chlorsilber gefällt,

1) Die Herstellung und Reinigung des Wasserstoffs ist oben ausführlich angegeben.

2) Fresenius, Quantit. Anal. I. 354.

3) Auch bei einer Lösung von Brechweinstein ist dieser Zusatz von Weinsäure vor dem Hinzufügen von Salzsäure nöthig, weil sonst Trübung eintritt.

4) Vgl. Fresenius, Quant. Anal. I. 354.

im Filtrat hiervon Antimon quantitativ bestimmt. Es ergeben sich: 0,0070 g $SbCl_3$ (3,43% der angew. Subst.). Es verbleiben hiernach in der Flüssigkeit des EK 0,0434 $SbCl_3$ (21,29%)[1]).

Versuch II.

In Angriff genommen: 25 g Zink, 125 ccm Salzsäure, 25 ccm Antimonchlorür, 5 ccm Zinnchlorür und 10 ccm Platinchlorid (0,1 Pt).

Die Untersuchung ergiebt:

a) Die Flüssigkeit des EK enthält 0,0053 g $SbCl_3$ (7,52% der angew. Subst.) — berechnet aus dem im Niederschlag des EK und im Niederschlag der Vorlagen quantitativ bestimmten Antimon.

b) Der Niederschlag des EK enthält: 0,1348 g $SbCl_3$ (66,06% der angew. Subst.).

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen ist frei von Antimon.

d) Der Niederschlag der Vorlagen: 0,0539 g $SbCl_3$ (26,42% der angew. Subst.).

Versuch III.

Um zu erfahren, wie die Reaktion bei Gegenwart von Weinsäure verläuft, wird statt der Antimonchlorürlösung eine solche von Brechweinstein angewandt.

In Angriff genommen: 25 g Zink, 125 ccm Salzsäure, 10 ccm Platinchlorid, 5 ccm Zinnchlorür und 25 ccm Brechweinsteinlösung (enthaltend 0,5054 g $C_4H_4O_6\,K\,SbO \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$).

1) Die quantitative Bestimmung des noch in der Flüssigkeit des EK vorhandenen Antimons unterbleibt, da dieselbe mit grossen Schwierigkeiten verknüpft erscheint. Letztere bestehen in der Trennung des Antimons vom Zink, von denen jenes immer nur in minimalen Mengen vorhanden ist, während die Flüssigkeit von diesem 25 g Metall gelöst enthält. Für die vorliegenden Versuche dürfte ein qualitativer Nachweis genügen.

Dann gegen Ende der Reaktion nochmals Zusatz von 5 ccm Platinchlorid.

Die Untersuchung ergiebt:

a) In die Flüssigkeit des EK wird Schwefelwasserstoff geleitet; der entstandene Niederschlag wird in den Marsh'schen Apparat gebracht und hierdurch Antimon reichlich nachgewiesen.

b) Der Niederschlag des EK enthält: 0,4814 g Tart. stibiat. (95,23% der angew. Subst.).

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen ist antimonfrei.

d) Der Niederschlag der Vorlagen: Schwefelwasserstoff ruft, selbst nach einstündigem Einleiten, nur eine schwach röthliche Färbung seiner Lösung hervor.

Versuch IV.

Dieser Versuch bildet eine genaue Wiederholung des vorigen und lieferte dieselben Resultate. Auch dieses Mal sind in dem Niederschlag der Vorlagen nur minimale Spuren Antimon nachweisbar. — Es zeigen diese beiden Versuche, dass die Gegenwart von Weinsäure die Verflüchtigung des Antimons als Antimonwasserstoff fast vollständig verhindert. Es wird dieser Thatsache wieder Erwähnung gethan werden bei Besprechung eines Verfahrens, kleine Mengen Antimon durch conc. Silberlösung nachzuweisen.[1])

Versuch V.

In Angriff genommen: 25 g Zink, 125 ccm Salzsäure, 15 ccm Platinchlorid, 5 ccm Zinnchlorür; ferner: 25 ccm Antimonchlorür (0,20404 g $SbCl_3$) und 25 ccm Arsenigsäurelösung (0,19438 g As_2O_3). Die letzten beiden Lösungen werden gleichzeitig in den EK gebracht.

1) Vgl. das Kapitel: „Ueber die Gutzeit'sche Reaktion" pag. 37.

Es ergeben sich folgende Resultate:

a) Die Flüssigkeit des EK: Arsen ist als Ammoniummagnesiumarsenat nachweisbar, doch nur in minimalen Mengen.

b) Der Niederschlag des EK enthält neben Antimon reichlich Arsen.

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen wird — nach Fällung des überschüssigen Silbers durch Chlornatriumlösung — titrirt und ergiebt: 0,06593 g As_2O_3 (33,91% der angew. Subst.).

d) Der Niederschlag der Vorlagen enthält: 0,0059 g $SbCl_3$ (2,94% der angew. Subst.).

Versuch VI.

Der Versuch bildet eine Wiederholung des vorigen mit der Abänderung, dass das Antimonchlorür erst zugefügt wird, nachdem die Wasserstoffentwicklung — bei Anwesenheit von Arsen — bereits fünf Minuten vor sich gegangen ist.

a) Die Flüssigkeit des EK enthält Spuren von Arsen.

b) Der Niederschlag des EK zeigt reichliche Mengen von Arsen und Antimon.

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen. Die Titration ergiebt: 0,13167 As_2O_3 (67,73% der angew. Subst.).

Die Ergebnisse der beiden letzten Versuche weisen darauf hin, dass die Anwesenheit von Antimon der Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff hindernd im Wege steht.

Versuch VII.

In Angriff genommen: 25 g Zink, 125 ccm Salzsäure, 20 Tropfen Zinnchlorür, 1 Tropfen Platinchlorid, 10 ccm Antimonchlorür (0,0661 g $SbCl_3$) und 10 ccm Arsenigsäure (0,0996 g As_2O_3).

Die Titration der Flüssigkeit der Vorlagen ergiebt: 0,07361 As_2O_3 (73,89% der angew. Subst.).

Dieser Versuch ist angestellt unter genauer Innehaltung jener Bedingungen, die zu einer quantitativen Wiedergewin-

nung des Arsens als Arsenwasserstoff führen (vergl. pag. 36). Das Resultat beweist die oben aufgestellte Annahme, dass die Anwesenheit von Antimon die völlige Verflüchtigung des Arsens als Hydrür unmöglich macht.

Versuch VIII.

In Angriff genommen: 25 g Zinn, 200 ccm Salzsäure, 15 ccm Platinchlorid.

Der Versuch ist ein „blinder"; es soll durch ihn der Arsengehalt des Zinn festgestellt werden.

Die Titration der Vorlagen ergiebt: 0,00131 As_2O_3.

Versuch IX.

Er bildet eine genaue Wiederholung des vorigen Versuches. Dieses Mal enspricht die zur Titration der Flüssigkeit der Vorlagen verbrauchte Jodmenge einem Gehalt von 0,001163 As_2O_3. — Nimmt man das Mittel aus den Versuchen VIII und IX, so ist zu berücksichtigen:

Der Arsengehalt von 25 g Zinn entspricht 0,0012 g As_2O_3, eine Zahl, die bei den folgenden Arsenbestimmungen in Abrechnung zu bringen ist.

Versuch X.

In Angriff genommen; 25 g Zinn, 200 ccm Salzsäure, 15 ccm Platinchlorid, 25 ccm Antimonchlorür (0,20404 g $SbCl_3$).

a) Die Flüssigkeit des EK enthält Spuren von Antimon, die im Marsh'schen Apparat nachgewiesen werden.

b) Der Niederschlag des EK erweist sich als stark antimonhaltig.

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen wird titrirt; die verbrauchte Menge $\frac{1}{100}$ Normal-Jodlösung entspricht einem Arsengehalt von 0,0012 g As_2O_3 (vgl. diesbez. Angabe bei Versuch IX).

d) Der Niederschlag der Vorlagen enthält minimale Spuren Antimon, nicht mehr gross genug, um quantitativ bestimmt werden zu können.

Versuch XI.

In Angriff genommen: 25 g Zinn, 200 ccm Salzsäure, 15 ccm Platinchlorid, 25 ccm Antimonchlorür (0,20404 g $SbCl_3$) und 25 ccm arsenige Säure (0,19438 g As_2O_3).

a) Die Flüssigkeit des EK ist arsenfrei, Antimon ist in geringen Mengen nachweisbar.

b) Der Niederschlag des EK enthält reichliche Mengen Arsen, wie Antimon.

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen.

Die Titration ergiebt 0,0068 g As_2O_3; wird hiervon in Abzug gebracht: 0,0012 g (cfr. Versuch IX), so verbleiben 0,0056 g As_2O_3 (2,88% der angew. Subst.).

d) Der Niederschlag der Vorlagen: Schwefelwasserstoff fällt, nach Entfernung des Silbers, spärliche Flocken von Schwefelantimon.

Während die eben beschriebenen Versuche im Gange waren, erschien[1]) eine Veröffentlichung von Herrn Professor F. P. Treadwell, in der über Schwefelbestimmungen mittelst Zinn und Salzsäure berichtet wurde; bemerkt war, dass dabei die Abwesenheit von Arsen und Antimon erforderlich sei, da solche bei dem Prozesse das Ergebniss beeinträchtigten, indem sich diese Metalle als Wasserstoffverbindungen quantitativ zu verflüchtigen schienen. Gleichzeitig waren Versuche angekündigt, welche die Ausarbeitung einer Arsen- resp. Antimonbestimmung mittelst Zinn und Salzsäure bezwecken sollten.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1892. 2377 ff.

Als nun Herr Prof. Treadwell von obigen bereits ausgeführten Versuchen benachrichtigt wurde, brach er die seinen sofort in entgegenkommendster Weise ab. Ferner zeigte er für den Fortgang vorliegender Arbeit schon dadurch lebhaftes Interesse, dass er u. a. auch den Vorschlag machte, an Stelle von Salzsäure den öfters energischer wirkenden Bromwasserstoff in Anwendung zu bringen. —

Es sei daher gestattet, Herrn Prof. Treadwell an dieser Stelle den verbindlichsten Dank für seine grosse Liebenswürdigkeit auszusprechen. —

Versuch XII.

In Angriff genommen: 15 g Zinn, 120 g Bromwasserstoffsäure[1]) vom spec. Gew. 1,49 und 10 ccm Antimonchlorür (0,0628 $SbCl_3$).

1) Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure wurde folgendes empfehlenswerthe Verfahren eingeschlagen: Man leite Schwefelwasserstoffgas in Brom, mit dem jenes sich umsetzt nach der Formel: $H_2S + 2Br = 2HBr + S$. Der gebildete Bromwasserstoff wird durch eine Waschflasche geleitet, die eine mit wenig Wasser angefeuchtete Mischung von Bromkalium und rothem Phosphor enthält; die übergehenden Dämpfe werden in einer mit Eis gekühlten Vorlage verdichtet, in die von Zeit zu Zeit ein wenig Wasser gegeben wird. Der mit übergegangene Schwefelwasserstoff wird mittelst Brom oxydirt, die Flüssigkeit durch Glaswolle vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und nach Zugabe von etwas Bromkalium und rothem Phosphor abermals destillirt: Es geht zuerst eine verdünnte Säure über vom spec. Gew. 1,125, bald aber, und dann beständig, eine solche vom spec. Gew. 1,49. — Eine von H. Erdmann (Anleitg. z. Darst. chem. Präp. pag. 55) angegebene Bereitungsweise des Bromwasserstoffs schreibt vor, Brom auf Benzol einwirken zu lassen ($2Br_2 + C_6H_6 = C_6H_4Br_2 + 2HBr$). Die Methode, die ebenfalls ausgeführt wurde, erscheint — wenigstens für anorganische Zwecke — nicht gut anwendbar, da dem gebildeten Bromwasserstoff hartnäckig Benzol oder Bromsubstitutionsprodukte des Benzols anhaften.

Der EK muss dauernd erwärmt werden, um die Reaktion im Gange zu erhalten. Die Gesammtlösung des Zinn nimmt ca. vier Stunden in Anspruch.

a) Die Flüssigkeit des EK enthält Spuren von Antimon.

b) Der Niederschlag des EK weist reichliche Mengen von Antimon auf.

c) Im Niederschlag der Vorlagen wird der Antimongehalt quantitativ bestimmt: er beträgt 0,01119 g $SbCl_3$, (16,93% der angew. Subst.).

Versuch XIII.

In Angriff genommen: 30 g Zink, 140 g Bromwasserstoff (spec. Gew. 1,49) und 10 ccm Antimonchlorür (0,0628 g $SbCl_3$).

a) und b) Flüssigkeit und Niederschlag des EK weisen dieselben Erscheinungen wie bei Versuch XII auf; jene enthält Spuren, dieser reichliche Mengen Antimon.

c) Der Niederschlag der Vorlagen ergiebt: 0,01398 g $SbCl_3$, (22,26% der angew. Subst.).

Die folgende Tabelle möge zur leichteren Vergleichung eine Uebersicht gewähren über die Resultate, welche sich durch die eben beschriebenen Versuche ergeben haben.

	Angewandte Substanz	Zn	HCl	$SnCl_2$	$PtCl_4$	Wiedergefunden in den Vorlagen
I	$SbCl_3$ 0,20404 g	25 g	125 ccm	5 ccm	1 ccm	0,0070 g $SbCl_3$ 3,43 %
II	$SbCl_3$ 0,20404 g	25 g	125 ccm	5 ccm	10 ccm	0,0539 g $SbCl_3$ 26,42 %
III	Tart. stib. 0,5054 g	25 g	125 ccm	5 ccm	15 ccm	Spuren Sb
IV	Tart. stib. 0,5054 g	25 g	125 ccm	5 ccm	15 ccm	Spuren Sb
V	$SbCl_3$: 0,20404 g As_2O_3: 0,19438 g	25 g	125 ccm	5 ccm	15 ccm	0,0059 g $SbCl_3$ (2,94 %) 0,06593 g As_2O_3 (33,91 %)
VI[1]	Wie No. V	25 g	125 ccm	5 ccm	15 ccm	0,13167 g As_2O_3 67,73 %
VII[2]	$SbCl_3$: 0,0661 g As_2O_3: 0,09965 g	25 g	125 ccm	20 Tropfen	1 Tropfen	0,07361 g As_2O_3 73,89 %

[1] Zugabe des Antimons fünf Minuten später als die des Arsens.
[2] Unter genauer Beachtung jener Bedingungen, die zu einer quantitativen Arsenbestimmung führen. Vgl. pag. 36.

	Angewandte Substanz				In den Vorlagen wiedergefunden
X	$SbCl_3$: 0,20404 g	25 g Sn	200 ccm HCl	15 ccm $PtCl_4$	Spuren von Sb
XI	$SbCl_3$: 0,20404 g As_2O_3: 0,19438 g	25 g Sn	200 ccm HCl	15 ccm $PtCl_4$	0,0056 g As_2O_3 2,88 % Spuren von Sb
XII	$SbCl_3$: 0,0628 g	15 g Sn	120 g HBr		0,01119 g $SbCl_3$ 16,93 %
XIII	$SbCl_3$: 0,0628 g	30 g Zn	140 g HBr		0,01398 g $SbCl_3$ 22,26 %

Zusammenfassung der Resultate.

Nach den Ergebnissen vorstehender Versuche erscheint es unmöglich, Antimon in der Art als Antimonwasserstoff zu verflüchtigen, dass eine solche Ueberführung als quantitative Bestimmung angewendet werden könnte.

Drei Möglichkeiten dürften als Erklärung für diese Erscheinung aufgeführt werden: 1. Alles Antimonchlorür wird in Antimonwasserstoff übergeführt, jedoch ist diese letztere Verbindung so locker zusammengefügt, dass sie bei gewöhnlicher oder auch nur mässig erhöhter Temperatur in Berührung mit anderen Substanzen — wie in unserem Falle Salzsäuregas, Zinkchlorid resp. Zinnchlorür, oder schliesslich auch metallisches Zink resp. Zinn — in ihre Bestandtheile leicht zerfällt. 2. wäre es möglich, dass der grössere Theil des Antimonchlorürs sofort zu Metall reducirt wird, das theils in der Flüssigkeit umherschwimmt, theils sich auf dem Wasserstoff entwickelnden Metall (Zink resp. Zinn) niederschlägt, und zwar in einer solchen Form, die nicht mehr reducirbar, d. h. nicht mehr in die Wasserstoffverbindung überführbar ist. 3. könnte der Fall eintreten, dass neben dem metallischen Antimon auch „fester" Antimonwasserstoff sich bildet, der überhaupt nicht flüchtig ist oder gleichfalls leicht in seine Componenten zersetzt wird.

Es ist auffallend, dass in der Litteratur über die Zersetzlichkeit des Antimonwasserstoffs[1]) nirgends eine Angabe sich findet, obwohl gerade dadurch diese Verbindung scharf vom Arsenwasserstoff sich unterscheidet. Letzterer zerfällt in Berührung mit andern Substanzen nur schwierig, weshalb

1) Auf dieser Zersetzlichkeit beruht — wenigstens theilweise — der Nachweis des Antimons im Gang der Analyse, wobei dasselbe aus saurer Lösung durch Zink metallisch auf Platin abgeschieden wird. Der Vorgang muss allerdings im Allgemeinen als Elektrolyse der Antimonchlorürlösung aufgefasst werden.

auch eine quantitative Verflüchtigung des Arsens als Hydrür erreicht werden kann. Höchst wahrscheinlich hängt die leichtere Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffs zusammen mit der mehr ausgeprägten Metallnatur des Antimons, wie denn auch das „rein" metallische Wismuth überhaupt keine Wasserstoffverbindung bildet.

Aus den Versuchen geht nun noch ferner hervor, dass die Verflüchtigung des Antimons als Wasserstoffverbindung fast auf Null reducirt wird, wenn Weinsäure zugegen ist (vgl. Versuche III und IV); dass ausserdem das Vorhandensein grösserer Mengen von Antimonverbindungen die Verflüchtigung von Arsen als Arsenwasserstoff in erheblicher Weise beeinträchtigt. (Vgl. Versuch V und VI.) Jedoch zeigt Versuch VII, der analog den später zu beschreibenden Arsenbestimmungen ausgeführt wurde, und der eine Verflüchtigung von nahezu 74 % des vorhandenen Arsens ergab, mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Verflüchtigung von Arsen als Hydrür auch quantitativ durchführbar ist, wenn nur geringe Mengen von Antimon mit vorhanden sind.

Aus den Versuchen mit Zinn und Salzsäure (X und XI) ist ersichtlich, dass hierbei nur Spuren von Antimon als Hydrür übergehen, wogegen (nach Versuch XII) die Anwendung von Zinn und Bromwasserstoff etwas bessere Resultate ergab. Jedoch bleibt, wie Versuch XIII beweist, der Erfolg fast der gleiche, wenn man an Stelle von Zink und Chlorwasserstoff — Zink und Bromwasserstoff zur Anwendung bringt.

II.

Quantitative Bestimmung des Arsens als Arsenwasserstoff.

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Wasserstoffverbindung[1] wurde ausgeführt im Anschluss an die eingangserwähnte Arbeit von F. W. Schmidt,[2] wobei es namentlich von Interesse war, die möglichst günstigen Versuchsbedingungen festzustellen; es möge gleich hier bemerkt sein, dass diese aufgefundenen Bedingungen genau eingehalten werden müssen, denn nur dann erfolgt die Umwandlung von Arsen in sein Hydrür quantitativ.

Versuch I.[3]

In Angriff genommen: 30 g Zink, 125 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1.21), 20 Tropfen Zinnchlorürlösung (0.1 $SnCl_2$), 1 Tropfen Platinchlorid (0.0005 Pt) und 10 ccm Arsenigsäurelösung (**0,09965 g** As_2O_3).

Es werden wiedergefunden — bei Titration der Flüssigkeit der Vorlagen: **0,09972 g** As_2O_3.

1) Vgl. über diesen Gegenstand: Schäuffele, Pharm. Centr. 1850. 398. — Houzeau, Ann. chim. phys. [4] VII 484. — Trapp, Russ. Zeitschr. f. Pharm. **10**. 129. — Selmi, Berichte. 1879. 1699. — Fletscher, Ann. 1880. 201. — Chittenden u. Donaldson, Am. Chem. Journ. 1880. **2**. 235. — Head und Saddler, Am. Chem. Journ. 1885. **7**. 338. — Kühn und Saeger, Ber. 1890. 1798. — Marchlewski, Ber. 1891. **24**. 2269. — Ferner: Gautier (Bull. Soc. Chim. 1876. **2** 256), der zuerst eine quantitative Arsenbestimmung nach dem Marsh'schen Verfahren ausarbeitete: „Sur la recherche et le dosage de l'arsenic contenu dans les matières animales."

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892. 353 ff.

2) Auch bei diesen Versuchen diente der oben beschriebene Apparat; vgl. Fig. pag. 17.

a) In die Flüssigkeit des EK wird nach Zusatz eines gleichen Volumens conc. Salzsäure unter Erwärmen vier Stunden Schwefelwasserstoffgas eingeleitet: dieselbe bleibt wasserhell, also vollkommene Abwesenheit von Arsen. Es sei nochmals bemerkt, dass die Flüssigkeit des EK jedesmal mit dem gleichen Volumen conc. Salzsäure versetzt wird, um die Fällung von Zink, Zinn etc. durch Schwefelwasserstoff absolut auszuschliessen, gleichzeitig aber um die eventuelle Ausscheidung von Schwefelarsen zu begünstigen.

b) Der minimale Niederschlag im EK wird in wenig Königswasser gelöst und diese Lösung, nach Verjagen des Chlors, in den Marsh'schen Apparat gebracht. Bei jedem einzelnen Versuch ist die Vorsicht gebraucht, dass vor dieser Manipulation die Röhre eine viertel Stunde zum Glühen erhitzt wurde, während aus reinem Zink und Salzsäure entwickelter Wasserstoff hindurchging; stets blieb hierbei das Glas an den erhitzten Stellen farblos. In dem vorliegenden Versuche nun war auch nach Hinzugabe der zu untersuchenden Lösung des Niederschlages vom EK bei einstündigem Glühen[1]) der Reduktionsröhre kein schwarzer Anflug zu erkennen, der irgendwie als Arsen hätte identificirt werden können. Hiernach ist die völlige Abwesenheit von Arsen im EK erwiesen.

Versuch II.

In Angriff genommen die Mengen wie bei Versuch I. Wiedergefunden **0,099609** g As_2O_3.

a) die Flüssigkeit des EK, behandelt wie bei I, ist arsenfrei.

1) Es wurde vor allem Werth darauf gelegt, dass dieser Versuch jedesmal so lange fortgesetzt wurde, bis alles Zink — gewöhnlich 15 g — im Entwicklungskolben des Marsh'schen Apparats aufgelöst war.

b) der Niederschlag des EK: Bei der Marsh'schen Probe entsteht ein äusserst leiser Anflug in der Reduktionsröhre, der jedoch qualitativ noch als Arsen nachweisbar ist. Wie aus dem obigen Resultat hervorgeht, ist derselbe so minimal, dass er auf die Titration des Arsengehalts der Vorlagen so gut wie keinen Einfluss ausgeübt hat.

Versuch III.

In Angriff genommen die Mengen wie bei Versuch I.
Wiedergefunden: **0,09965** g As_2O_3.

a) Die Flüssigkeit des EK ist arsenfrei.

b) Der Niederschlag des EK wird, wie früher angegeben, in den Marsh'schen Apparat gebracht: Auch nach einstündigem Glühen der Röhre ist keine Spur eines Arsenanflugs bemerkbar.

Versuch IV.

In Angriff genommen die Mengen wie bei I.
Wiedergefunden: **0,09967** g As_2O_3.

a) die Flüssigkeit des EK erweist sich als arsenfrei.

b) der Niederschlag des EK: Die Röhre des Marsh'schen Apparates zeigt keine Spur eines schwarzen Anfluges.

Versuch V.

In Angriff genommen: Zink, Salzsäure, Zinnchlorür und Platinchlorid wie bei I. arsenige Säure: **0,097015** g (10 ccm).
Wiedergefunden: **0,097067** g As_2O_3.

a) Die Flüssigkeit des EK erscheint wieder nach vierstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff arsenfrei.

b) Der Niederschlag des EK ruft in der Röhre des Marsh'schen Apparates einen leisen Anflug hervor, jedoch derart, dass jene an der betreffenden Stelle völlig durchsichtig erscheint.

Es möge zum Schluss noch die Wiedergabe eines Versuches folgen, bei dem als Wasserstoffentwickler Zinn und Salzsäure zur Verwendung kamen.

Versuch VI.

In Angriff genommen: 25 g Zinn, 200 ccm Salzsäure, 15 ccm Platinchlorid und 25 ccm Arsenigsäurelösung (0,19438 As_2O_3).

a) die Flüssigkeit des EK erweist sich als absolut arsenfrei; Schwefelwasserstoff bewirkt nach vierstündigem Einleiten keine Veränderung.

b) Der Niederschlag des EK enthält reichliche Mengen Arsen.

c) Die Flüssigkeit der Vorlagen: Die Titration mit $\frac{1}{100}$ Normaljodlösung ergiebt einen Gehalt von 0,0072 g As_2O_3. Hiervon sind in Abrechnung zu bringen: 0,0012 g (vgl. pag. 24); mithin verbleiben 0,0060 g As_2O_3 (3,10 % der angew. Subst.). [1])

Es möge wieder, wie bei den Antimonversuchen, um die Uebersicht zu erleichtern, eine kurze tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse folgen:

1) Im Anschluss hieran wurde versucht, ob es möglich ist, Arsen in der Weise quantitativ zu bestimmen, dass man den gebildeten Arsenwasserstoff statt in Silberlösung in eine bestimmte Menge einer $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung leitet. — Die gleichsam als Vorprüfung angestellten „blinden Versuche", die darin bestanden, dass man reinen Wasserstoff mehrere Stunden durch eine Absorptionsschlange, die mit Jodlösung gefüllt war, streichen liess, ergaben anscheinend eine Unzulänglichkeit der Methode: Es fehlten stets zehn bis zwölf Procent der angewandten Jodmenge. Das Resultat blieb fast das nämliche, nachdem noch zwei mit Jodkaliumlösung gefüllte Schlangen vorgelegt wurden, die das mechanisch mitgeführte Jod aufnehmen sollten. Nach einer gütigen Privatmittheilung des Herrn Prof. Treadwell kann man jedoch diesem Uebelstand dadurch abhelfen, dass man hinter die mit Jodlösung gefüllte Absorptionsschlange eine solche mit Thiosulfatlösung einschaltet, welche dann alles durch den Wasserstoff fortgerissene Jod aufnimmt. Herrn Prof. Treadwell sei auch für diese Mittheilung der verbindlichste Dank ausgesprochen.

	Versuchsmenge As_2O_3	Zn	HCl	$SnCl_2$ 1 : 10	$PtCl_4$ 1 ccm = 0,01 Pt	Wiedergefunden	Röhre des Marsh'schen Apparats bei Untersuchung des Niederschlages im EK.
I.	0,09965 g	30 g	125 ccm	20 Tropfen	1 Tropfen	0,09972 g	Nach einstündigem Erhitzen kein schwarzer Anflug.
II.	"	"	"	"	"	0,099609 g	Ein leiser Anflug, qualitativ als Arsen nachweisbar.
III.	"	"	"	"	"	0,09965 g	Nach einstündigem Erhitzen Röhre unverändert.
IV.	"	"	"	"	"	0,09967 g	Röhre unverändert.
V.	0,097015 g	"	"	"	"	0,097067 g	Ein leiser Anflug, doch erscheint die betr. Stelle durchsichtig.
VI.	0,19438 g	Sn 25 g	HCl 200 ccm	—	$PtCl_4$ 15 ccm	0,0060 g (3,10 %)	

Auch diese Versuche beweisen demnach, wie die früher[1]) ausgeführten, dass Arsen als Arsenwasserstoff quantitativ verflüchtigt werden kann, wenn zu diesem Zweck Zink und Salzsäure, sowie gegen Ende der Operation Zinnchlorür und Platinchlorid unter gewissen Bedingungen zur Anwendung kommen. Der Versuch VI, mit Zinn und Salzsäure, wurde nur der Vollständigkeit halber angestellt. Sein Resultat war vorauszusehen, da ja bei der Einwirkung von Salzsäure auf Zinn Zinnchlorür entsteht, welches in salzsaurer Lösung Arsenverbindungen zu metallischem Arsen reducirt; zugleich

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1892. 353 ff.

ist die Wasserstoffentwicklung aus Zinn und Salzsäure allein nicht energisch genug, dieses als Metall abgeschiedene Arsen wieder in die Wasserstoffverbindung überzuführen.

Wegen ihrer praktischen Wichtigkeit seien nunmehr die Bedingungen aufgeführt, unter denen eine quantitative Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff stets gelingt:

Das Zink im EK ist mit ca. 50 ccm Wasser zu übergiessen, hierzu giebt man durch den Tropftrichter ca. 10 ccm Salzsäure und lässt die Wasserstoffentwicklung wenige Minuten vor sich gehen. Dann giebt man die Arsenlösung hinzu, die — wir haben je 10 ccm bei obigen Versuchen benutzt — mit 10 ccm Salzsäure angesäuert und mit Wasser bis zu 50 ccm verdünnt wird, welche Mischung man im Tropftrichter vornimmt. Nun lässt man die arsenhaltige Flüssigkeit langsam in den EK einfliessen: es findet so keine Abscheidung von metallischem Arsen statt, die fast immer eintritt, wenn eine verhältnissmässig concentrirte Arsenlösung zu einem stark Wasserstoff entwickelnden Gemisch hinzugegeben wird. Auf der Verhinderung einer solchen Ausscheidung scheint aber der wesentlichste Punkt der Methode zu beruhen. Nun lässt man weiterhin Salzsäure bis zu 125 ccm hinzufliessen mit der Rücksichtnahme, dass die Lösung alles Zinks etwa anderthalb Stunden in Anspruch nimmt. Bevor dieselbe jedoch gänzlich vollzogen ist, werden 20 Tropfen einer 10 % $SnCl_2$ enthaltenden Zinnchlorürlösung hinzugefügt. Das Zinn scheidet sich alsbald schwammig ab, die noch vorhandenen Zinkstangen einhüllend. Es scheint dem Zinn die Aufgabe zuzufallen, das noch in Lösung vorhandene Arsen gewissermassen aufzusaugen, um mit ihm gleichsam eine Legirung zu bilden,[1]) oder auf seiner grossen

1) Bei einem angestellten qualitativen Versuch erwiesen sich die Zinnschwämme als besonders arsenhaltig.

Oberfläche das Arsen [1]) in ungeheuer feiner Vertheilung auszubreiten. Zur raschen und vor allem vollständigen Lösung des Zinns fügt man noch einen Tropfen Platinchlorid (10 ccm = 0,1 Pt) hinzu, frühzeitig genug, um die Entfärbung resp. Reduktion des letzteren herbeizuführen. Tritt dieselbe nicht mehr ein, wodurch die Flüssigkeit im EK bräunlich gefärbt erscheint, so lasse man im Wasserstoffstrom erkalten und gebe in den Kolben nochmals etwas Zink (2—3 g), was ohne Schwierigkeit geschehen kann. Nach eingetretener Entfärbung und vollendeter Lösung leitet man schliesslich wieder Wasserstoff durch den Apparat. Noch sei hinzugefügt, dass der EK gegen Ende der Reaktion mit einer Bunsenflamme kurze Zeit, doch nicht bis zum Sieden, erwärmt wurde.

III.

Ueber die Gutzeit'sche Reaktion.

Lässt man Arsenwasserstoff auf ein mit concentrirter Silbernitratlösung (1 : 1) befeuchtetes Filtrirpapier einwirken, so bildet sich bekanntlich die gelbe Doppelverbindung $AsAg_3 . 3AgNO_3$. Hierbei erscheint sowohl die untere wie auch die obere Fläche des Papiers gleichmässig schön kanariengelb gefärbt; auf der unteren Seite des Papiers tritt zugleich eine den gelben Fleck scharf umgrenzende dunkle Linie auf, während nach ca. 15 Minuten die gelbe Farbe in tiefes Schwarz (Ag) übergeht. Noch nach geraumer Zeit zeigt dieser schwarze Kreis eine gelbe Umrandung.

---

1) Die gegen Ende der Reaktion noch im EK vorhandene Arsenmenge beträgt durchschnittlich 1 mg.

Wirkt nun in analoger Weise Antimonwasserstoff auf eine gleich concentrirte Silberlösung ein, so entsteht die Verbindung $SbAg_3 . 3AgNO_3$,[1]) die sich jedoch in charakteristischer Weise von der Arsenverbindung unterscheidet: erstlich ist die Gelbfärbung nur auf der unteren Fläche des Papiers zu erkennen und erscheint hier nicht hellgelb, sondern fahlgelb; ferner ist sie statt von einer scharf abgegrenzten Linie von einem dunklen 2—3 mm breiten Ring umrandet. Die obere Fläche des Papiers färbt sich dabei stets mattgrau.

Ruft man durch einen Tropfen Antimonchlorürlösung die eben beschriebene Erscheinung hervor und giebt nach wenigen Minuten einen Tropfen Arsenlösung in das Probirkölbchen,[2]) ohne das Silbernitratpapier zu wechseln, so macht sich sofort auf der oberen Fläche des letzteren die schöne gelbe „Arsenfarbe" bemerkbar, trotz der schon vorhanden gewesenen mattgrauen Färbung durch Antimonwasserstoff. Arsen und Antimon gleichzeitig in das Kölbchen gebracht, bestätigen vollauf diese Beobachtung: auf der unteren Fläche erscheint die fahlgelbe „Antimonfarbe" mit dem charakteristischen dunklen Ring, oben die schön gelbe Färbung der Arsenverbindung. So ausgeführt, lässt sich also die beschriebene Reaktion benutzen, Arsen und Antimon gleichzeitig neben einander nachzuweisen.

Eine geringe Menge Weinsäure ist dem Auftreten der Antimonreaktion nicht gerade hinderlich, ein Ueberschuss

1) Leitet man Antimonwasserstoff — aus Natriumamalgam und Antimon mit Wasser hergestellt —, also möglichst rein, in conc. Silberlösung, so erhält man einen gelben Körper von der Zusammensetzung $SbAg_3 . 3AgNO_3$. Durch Wasser findet Zersetzung statt unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages; Poleck und Thümmel, Ber. 1883. 2455 ff.

2) Die Proben sind ausgeführt in kleinen „Erlenmeyer-Kölbchen" von 20 ccm Inhalt.

davon stört jedoch wesentlich; die „Arsenfarbe“ scheint bei Gegenwart von Weinsäure fast noch markanter hervorzutreten, nachdem sie anfangs etwas zögernd sich gebildet hat.

Für die Schärfe der Reaktion mögen folgende Zahlen dienen: Beim Arsen erscheint die zum Hervorrufen der Färbung nothwendige Menge fast unbegrenzt; noch 0,000.005 g As_2O_3 geben eine sehr deutliche Reaktion. 0,00002 g As_2O_3 und 0,00003 g $SbCl_3$ lassen sich auf die eben angegebene Weise nach wenigen Minuten noch deutlich nebeneinander erkennen. Dann wird die Antimonfärbung bei grösserer Verdünnung undeutlich und ist bei 0,00001 g $SbCl_3$ verschwunden, wenigstens nicht mehr bezeichnend genug, um neben Arsen erkannt zu werden.

In Bezug auf den Arsennachweis verlangte die „Erste Pharmakopöe des Deutschen Reiches“ — es handelt sich immer um den Nachweis in Salzsäure —, dass mit Silbernitrat befeuchtetes Filtrirpapier nach einer halben Stunde nicht geschwärzt erscheine. Die zweite Auflage legte dann der Prüfung die „Gutzeit'sche Reaktion“ [1]) zu Grunde, die eben auf der Bildung von gelbem $AsAg_3 . 3AgNO_3$, hervorgerufen durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf conc. Silberlösung (1 : 1) beruht. — Das „Arzneibuch für das Deutsche Reich“ (1891) hat nun diesen Nachweis wieder verlassen und hat an Stelle dessen die „Bettendorf'sche Reaktion“ [2]) aufgenommen, bei der das Arsen durch Zinnchlorür als Metall abgeschieden wird.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass dies geschehen ist, weil auch Antimon, oberflächlich betrachtet, ähnliche Erscheinungen mit Silberlösung (1 : 1) wie Arsen hervorruft. Wie nun aber aus Obigem hervorgeht, lassen sich beide Körper einwandsfrei nebeneinander erkennen; wegen ihrer

1) Pharmac. Zeitung. 1879. 263.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 105.

Schärfe dürfte ausserdem die „Silberreaktion“ jener mit Zinnchlorür angestellten vorzuziehen sein. Uebrigens gab die „Bettendorf'sche Reaktion“ bei Prüfung der „rohen“ Salzsäure, die durch einen Gehalt an Eisen etc. wohl stets gefärbt erscheint, niemals eine absolut charakteristische Arsenausscheidung. Erwähnung möge hier noch finden, dass auch eine durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf concentrirte Silberlösung entstandene Verbindung von der Formel $Ag_2S . AgNO_3$ [1]) bekannt ist. Dieselbe zeigt eine grünlichgelbe Farbe und wird durch Wasser erst nach einiger Zeit zersetzt. Diese Wirkung des Schwefelwasserstoffs wird jedoch bei obigen Reaktionen in der bekannten Weise durch Einschaltung eines mit Bleiacetat getränkten Wattestopfens aufgehoben.

IV.

Ueber Antimonoxyjodid.

Bei dem Bestreben, für Antimon eine quantitative Fällungsmethode zu finden, die gleichzeitig eine Trennung dieses Körpers von Arsen ermöglichte, erhielt man bei Zugabe von Jodkalium zu einer salzsauren Antimonchlorürlösung und nachherigem Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag von schön goldgelber Farbe. Die Fällung des Körpers wurde in den verschiedensten Mischungsverhältnissen, in mehr oder weniger sauren Lösungen, mit geringeren oder grösseren Wassermengen, in der Wärme wie in der Kälte vorgenommen: in keinem Falle gelang es aber, das Antimon gänzlich niederzuschlagen, stets blieben nachweisbare und wechselnde Mengen des Metalles in der überstehenden Flüssigkeit.

1) Poleck u. Thümmel l. c.

Der gelbe Niederschlag löste sich klar in einem Gemisch von Weinsäure und verdünnter Salzsäure, desgleichen in concentrirter Salzsäure. Die Lösung in letzterer schied beim Verdünnen mit Wasser den gelben Körper anscheinend unverändert wieder aus, jene in Weinsäure und Salzsäure blieb klar. Beim Versetzen mit verdünnter Salpetersäure entwichen bei gelindem Erwärmen violette Joddämpfe, dagegen bewirkten Weinsäure und Alkali beim Kochen ebenfalls eine klare Lösung.

Für die Beständigkeit der Verbindung zeugt der Umstand, dass sie beim Erhitzen bis auf 250° nur geringen Gewichtsverlust erleidet. Es ergaben sich bei folgenden Temperaturen die danebenstehenden Gewichte:

bei	105°	0,3622 g
„	110°	0,3618 g
„	120°	0,3616 g
„	140°	0,3612 g
„	150°	0,3609 g
„	180°	0,3604 g
„	210°	0,3599 g
„	250°	0,3596 g

Die qualitative Untersuchung des Körpers ergab die Anwesenheit von Antimon und Jod, daneben Spuren von Chlor. Die Anwesenheit von Krystallwasser erschien bei dem geringen in höherer Temperatur eintretenden Gewichtsverlust ausgeschlossen.

Vermuthungsweise wurde der Verbindung[1]) die Formel $Sb_4O_5J_2 = Sb_2O_3 . 2SbOJ$ zugeschrieben unter der Annahme, dass Spuren Chlor, wahrscheinlich als Antimonoxychlorid (Algarothpulver), beigemengt seien.

1) Aehnliche Körper, denen theils die Formel: $Sb_4O_5J . SbJO$, theils $3KJ, 2SbJ_3 . 6H_2O$, theils auch $3KJ, SbJ_3 . H_2O$ u. v. a. zugeschrieben werden, sind des öfteren dargestellt. Vgl. R. W. E. Macivor, Chem. Soc. J. 1876. 1. 328. — Nicklès, Compt. rend. LI. 1097. — R. Schneider u. J. Schäffer, Pogg. Ann. CIX. 609.

Die vermuthete Formel wurde nun durch die quantitative Analyse bestätigt, zu welchem Zweck eine bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe des Körpers zur Verwendung kam. Die Substanz wurde in Kalilauge unter Zugabe von Weinsäure gelöst, nach vorsichtigem Ansäuern mit Salpetersäure das Jod als Jodsilber gefällt, und im Filtrat hiervon das Antimon bestimmt, und zwar einmal als Sb_2S_3, das andere Mal durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung. Bei der ersten Analyse ergaben 0,2918 g Substanz: 0,0905 g Jod (0,1674 g AgJ) und 0,1728 g Antimon (0,2415 g Sb_2S_3). Bei der zweiten Bestimmung lieferten 0,6028 g Substanz: 0,1861 g Jod (0,3443 g AgJ) und 0,3565 g Antimon.

Aus diesen Daten erhält man:

Gefunden:			Berechnet:	
I.	Sb	59,22 %	Sb	58,97 %
	J	31,01 %	J	31,20 %
II.	Sb	59,14 %	O	9,83 %
	J	30,87 %		

Die schön goldgelbe Verbindung ist also ein Antimonoxyjodid von der Formel $Sb_4O_5J_2$.

V.

Untersuchung von Sb_2O_4.

Vor einer langen Reihe von Jahren gab Bunsen[1]) als zweckmässigste quantitative Bestimmung des Antimons die Wägung desselben als „Sb_2O_8“ an, „indem diese Oxydationsstufe beim Glühen weder flüchtig noch zersetzbar ist.“ Es wurden, falls das Antimon als Sulfid vorliegt, genau

1) Journ. f. Chem. u. Pharm. CVI. 1 ff. (1858).

innezuhaltende Bedingungen angegeben, zumal war die Oxydation mit rauchender Salpetersäure vorgeschrieben, da bei alleiniger Anwendung einer concentrirten Säure vom spec. Gew. 1,42 leicht eine Verflüchtigung von schwefelsaurem Antimonoxyd auftreten könnte.

Zwanzig Jahre später — im Verlaufe jener lang anhaltenden Controverse, die sich über die bekannte, von Bunsen vorgeschlagene Trennung von Arsen und Antimon zwischen dem genannten Forscher und Nilson entspann — verlässt der erstere[1]) die frühere Bestimmung des Antimons als Sb_2O_4. Es heisst dort, dass bei Versuchen, die im offenen Platintiegel ausgeführt seien, eine Gewichtskonstanz nicht erhalten werden konnte; jedoch sei dieses im grösseren offenen Porzellantiegel sogar über dem Gebläse möglich, ebenso in einem grösseren bedeckten Platintiegel. Nach alledem zieht Bunsen die Bestimmung als Sb_2S_5 vor, zumal auch deswegen, weil „die Temperatur, bei welcher die Antimonsäure in Unterantimonsäure übergeht, derjenigen Temperatur, bei welcher die letztere in Sauerstoff und antimonige Säure zerfällt, so nahe liegt, dass eine sichere und exakte Antimonbestimmung auf diesem Wege nicht zu erwarten steht".

Während nun dem gegenüber die chemischen Lehrbücher berichten: „Sb_2O_4 ist weder schmelzbar, noch flüchtig"[2]) und an anderer Stelle:[3]) „Sb_2O_4 ist weiss, beim Erhitzen gelb, schmilzt nicht und lässt sich nicht verflüchtigen", gelangt Guntz[4]) bei Bestimmung der Bildungswärmen des Antimonbromides bezw. Jodides zu dem Schluss, dass die Methode von Bunsen nicht in allen Fällen anwendbar sei: „car le produit d'oxydation n'est pas toujours de l'antimo-

1) Ann. **192**. 316. (Jahrg. 1878.)
2) Roscoë u. Schorlemmer, Lehrb. d. Chem. II. 689.
3) Graham-Otto, Lehrb. II. 573.
4) Compt. rend. **101**. 161.

niate d'oxyde d'antimoine et de plus, ce composé est volatil.

Erschien es nach den hier wiedergegebenen widersprechenden Ansichten schon von allgemeinem Interesse, durch Versuche die Richtigkeit der einen oder der anderen Angabe zu bestätigen, so musste für die vorliegende Arbeit eine solche Untersuchung besonders wünschenswerth erscheinen, da die früher angegebenen quantitativen Bestimmungen des Antimons in den meisten Fällen auf Wägung als Sb_2O_4 beruhen.

Zu diesem Behufe wurde nun in folgender Weise verfahren:

Als Ausgangsmaterial diente Brechweinstein, der, um etwaige Spuren Arsen zu entfernen, wiederholt umkristallisirt war. Genau ein Gramm der Substanz wurde in Wasser gelöst und als Schwefelantimon durch Schwefelwasserstoff gefällt.[1]) Nach sorgfältigem Entfernen des überschüssigen Schwefels wurde das Filter mit dem Schwefelantimon scharf getrocknet, letzteres auf ein trockenes Uhrglas gebracht, während jenes in einem tarirten Porzellantiegel[2]) vorsichtig verbrannt wurde. Dann kam das Schwefelantimon zur Filterasche in den Tiegel. Zu der mit Wasser angefeuchteten Substanz gab man hierauf wenig Salpetersäure vom spec Gew. 1,42, bis die rothe Farbe verschwunden war, dann wurde die Oxydation mit rauchender Salpetersäure und zwar über ganz kleiner, weit vom Tiegel entfernter Flamme beendet, und schliesslich mit der gleichen Vorsicht, unter öfterer Zugabe kleiner Mengen Ammoncarbonat, zur Trockne verdampft.

1) Die weitere Behandlung erfolgt, wie oben bei den Antimonbestimmungen ausführlich angegeben ist, cfr. pag. 20.

2) Der Tiegel hat bei einer Höhe von 2,5 cm am oberen Rande einen Durchmesser von 6,5 cm.

1 g Brechweinstein entspricht der Theorie nach 0,4578 g Sb_2O_4. Die genaue Titration ergab jedoch, dass 1 g abgewogener Substanz gleichwerthig ist:

$$1{,}001976\ g\ C_4H_4 . SbO . KO_6 . \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Diese letztere Menge entspricht ihrerseits 0,45876 g Sb_2O_4; zählt man hiezu das Gewicht einer Filterasche mit 0,00011 g, so ergiebt sich als berechnetes Gesammtgewicht:

0,45887 g Sb_2O_4.

Dem gegenüber wurden bei folgenden Temperaturen die daneben stehenden Gewichte gefunden:

		Dauer des Erhitzens
I. Die Bunsenflamme berührt den Tiegel nicht:	0,7260 g	2 Stunden
II. Tiegel in der Bunsenflamme:	0,4742 g	„
III. „	0,4649 g	„
IV. „	0,4607 g	„
V. „	0,46065g	„
VI. „	0,4607 g	„
VII. „	0,4607 g	„
VIII. „	0,4607 g	„
IX. „	0,4607 g	„
X. Tiegel in der Gebläseflamme:	0,4600 g	½ Stunde
XI. „	0,4585 g	„
XII. „	0,4586 g	„
XIII. „	**0,4585** g	„

Ein Theil der Substanz wurde in höchst concentrirter kochender Natronlauge gelöst; in dieser Lösung war durch ammoniakalische Silberlösung Antimonoxyd, durch angesäuerte Jodkaliumlösung Antimonsäure nachweisbar.

Es folgt ein zweiter, völlig analoger Versuch. Theoretisch berechnetes Gewicht: **0,45887** g Sb_2O_4 (inclusive Filterasche).

			Dauer des Erhitzens
I.	Tiegel 4 Stunden über dem Bunsenbrenner, ohne von der Flamme berührt zu werden, dann 6 Stunden direkt in der Flamme:	0,4699 g	
II.	Tiegel in der Gebläseflamme:	0,4590 g	½ Stunde
III.	„	0,4583 g	„
IV.	„	0,4583 g	„
V.	„	**0,4583** g	„

Auf die Ergebnisse dieser beiden Versuche kommen wir sofort zurück.

In der Literatur finden sich verschiedentlich Angaben, wonach bei der Herstellung der Antimonsauerstoffverbindungen bei einer Temperatur von 275° Hydratbildungen[1]) eintreten, während bei einer solchen von 300° die völlige Umwandlung jener Hydrate in antimonsaures Antimonoxyd, Sb_2O_4,[2]) vor sich gegangen sein soll.

Daraufhin wurde ein dritter Versuch unter besonderer Berücksichtigung der bei den genannten Temperaturen sich ergebenden Verhältnisse angestellt.

Als Ausgangsmaterial wurden 5 g Brechweinstein genau abgewogen. Die Behandlung ist die nämliche, wie bei dem ersten Versuch angegeben; die Substanz befindet sich in einer Platinschale.[3])

Nach der bei Versuch I angeführten Berechnung beträgt die den 5 g Brechweinstein entsprechende Menge Sb_2O_4: $5 \times 0{,}45887 = \mathbf{2{,}29435}$ g Sb_2O_4. (Es waren nämlich zur Aufnahme des Schwefelantimons fünf Filter erforderlich.)

Beim Erhitzen ergaben sich für die folgenden Temperaturen die danebenstehenden Gewichtsmengen:

1) Geuther, Journ. p. Chem. **4**. 438. — Desgl. Daubrawa, Ann. **186**. 110 ff.

2) Ann. **186**. 110 ff.

3) Die Platinschale hat bei einer Höhe von 5 cm am oberen Rande einen Durchmesser von 11 cm.

			Dauer des Erhitzens
I.	275°	3,1253 g	3 Stunden
II.	275°	3,0034 g	„
III.	280°	2,9948 g	„
IV.	280°	2,9654 g	„
V.	300°	2,9261 g	„
VI.	300°	2,9209 g	„
VII. [1])	440° (Temperatur des siedenden Schwefels)	2,9166 g	6 Stunden
VIII.	„	2,8531 g	„
IX.	„	2,8408 g	„
X.	„	2,8341 g	„
XI.	„	2,8283 g	„
XII.	Schale in der Bunsenflamme	2,3834 g	2 Stunden
XIII.	„	2,3830 g	„
XIV.	„	2,3686 g	„
XV.	„	2,3682 g	„
XVI.	Schale über dem Dreibrenner	2,3650 g	„
XVII.	Schale in der Gebläseflamme	2,3380 g	20 Minuten
XVIII.	„	2,3110 g	„
XIX.	„	2,3031 g	„
XX.	„	2,2998 g	„
XXI.	„	2,2969 g	„
XXII.	„	2,2965 g	„
XXIII.	„	2,2955 g	„
XXIV.	„	2,2945 g	„
XXV.	„	2,2946 g	„
XXVI.	„	2,2945 g	„
XXVII.	„	2,2946 g	„

1) Zu diesem Zwecke wurde ein doppelwandiges Luftbad aus starkem Eisenblech — in dessen durch die doppelten Wandungen gebildeten Hohlraum Schwefel zur Verdampfung kam — in Anwendung gebracht. Dieser einfache Apparat ist für Versuche bei hohen und bestimmten Temperaturen sehr empfehlenswerth.

Die Ergebnisse der drei Versuche zusammengestellt lauten:

I.	berechnet	0,45887 g	gefunden	0,4585 g
II.	„	0,45887 g	„	0,4583 g
III.	„	2,29435 g	„	2,2946 g

Es zeigt sich also gute Uebereinstimmung der Versuche mit der Theorie.

Was nun vorerst die erwähnte Literaturangabe betrifft, nach welcher die Bildung von Sb_2O_4 bei einer Temperatur von 300° vollendet sei, so ist durch den dritten Versuch klargestellt, dass diese Angabe den Thatsachen nicht entspricht, am allerwenigsten dann, wenn man die Verbindung durch Oxydation von Schwefelantimon mittelst Salpetersäure herzustellen versucht: Bei 440° ist die Umwandlung noch nicht vor sich gegangen; das bei dieser Temperatur festgestellte Gewicht ist noch weit von der für Sb_2O_4 theoretisch berechneten Zahl entfernt.

Wichtiger als dieses Resultat erscheint der Umstand, dass es nach den ausgeführten Versuchen möglich und empfehlenswerth ist, Antimon als Sb_2O_4 quantitativ zu bestimmen und zwar unter Beachtung leicht innezuhaltender Bedingungen. Hauptsächlich ist hierbei das Augenmerk darauf zu richten, dass sämmtliches Antimon durch rauchende Salpetersäure zu Antimonpentoxyd oxydirt wurde, bevor man den Tiegel einer höheren Temperatur, etwa direkt der Bunsenflamme aussetzt. Wenn dieses letztere geschieht, muss die Substanz frei von Schwefelsäure sein, dann ist naturgemäss eine Verflüchtigung von Antimonsulfat ausgeschlossen.[1]) Man erreicht dieses Ziel, wenn man

1) Da übrigens aus einem Gemenge von Sb_2O_5 und H_2SO_4 bei starkem Erhitzen die Schwefelsäure ohne weiteres abdestillirt, so thut das Vorhandensein von etwas H_2SO_4 in der oxydirten Masse, wenn nur die Oxydation vollendet war, der Ausführbarkeit obiger Bestimmung keinen Eintrag.

zu wiederholten Malen über äusserst niedriger Flamme unter jedesmaliger Zugabe von rauchender Salpetersäure und etwas Ammoncarbonat zur Trockne verdampft

Somit ist auch die erwähnte Angabe Bunsen's, dass die Bildungstemperaturen von Sb_2O_4 und Sb_2O_3 so nahe zusammenliegen, dass aus diesem Grunde eine Bestimmung als Sb_2O_4 nicht rathsam sei, durch die Versuche nicht bestätigt worden: Die Substanz, Sb_2O_4, die in kochender, sehr concentrirter Natronlauge gelöst, einerseits die Reaktion des Antimonoxyds, andrerseits jene der Antimonsäure gab, war bei höchster durch die Gebläseflamme zu erreichender Temperatur beständig. Das Antimontetroxyd, Sb_2O_4, ist demnach in Wirklichkeit die nicht flüchtige, beständige Verbindung, die sich in vorzüglicher Weise zur quantitativen Bestimmung des Antimons eignet. Dem Körper kommt, analog dem Bi_2O_4,[1]) eine der drei Constitutionsformeln:

$$\begin{array}{l} \overset{\text{V}}{Sb} = O \\ \overset{\text{III}}{Sb} \begin{array}{l} = O \\ > O \\ = O \end{array} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \overset{\text{V}}{Sb} \begin{array}{l} = O \\ - O \\ - O \end{array} \\ \qquad\quad \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} Sb \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{oder} \\ \text{auch} \end{array} \quad \begin{array}{l} \overset{\text{V}}{Sb} \begin{array}{l} = O \\ = O \\ - O \end{array} \\ \qquad\quad \overset{\text{III}}{(SbO)} \end{array}$$

zu.

1) Siehe oben pag. 9.

Inhaltsverzeichniss.

	Seite
Einleitung	7
Untersuchung von Antimonwasserstoff	12
Quantitative Bestimmung des Arsens als Arsenwasserstoff	31
Ueber die „Gutzeit'sche Reaktion"	37
Ueber Antimonoxyjodid	40
Untersuchung von Sb_2O_4	42